

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-131837

(P2000-131837A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/004	5 0 5	7/004	5 0 5
7/028		7/028	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平11-227083	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年8月11日 (1999.8.11)	(72) 発明者	浦野 年由 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-230373	(72) 発明者	長尾 卓美 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平成10年8月17日 (1998.8.17)	(72) 発明者	桧野 悦子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、光重合性平版印刷版及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 可視領域、ひいては近赤外線領域等の長波長領域の光に対して高感度を示すと共に、紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性に優れた光重合性組成物、及び光重合性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 (A) エチレン性不飽和化合物、(B) シアニン系色素及び(C) 光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、(B) 成分のシアニン系色素がポリメチン鎖を介して複素原子が結合された構造のシアニン系色素であり、かつそのポリメチン鎖に置換基として下記の基 (α) を有する色素であることを特徴とする光重合性組成物。

【化1】



(式中、Q¹ 及び Q² は任意の置換基を示し、Q¹ と Q² が連結して環を形成していてもよい。)

【特許請求の範囲】

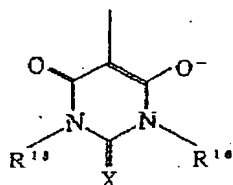
【請求項1】 (A) エチレン性不飽和化合物、(B) シアニン系色素及び(C) 光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、(B) 成分のシアニン系色素がポリメチン鎖を介して複素原子が結合された構造のシアニン系色素であり、かつそのポリメチン鎖に置換基として下記の基(α)を少なくとも1つ有する色素であることを特徴とする光重合性組成物。

【化1】



(式中、Q¹及びQ²は任意の置換基を示し、Q¹とQ²が連結して環を形成していてもよい。)

【請求項2】 該複素原子が、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子のいずれかである請求項1の光重合性組成物。



[式(V)中、Xは酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹⁵及びR¹⁶は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示す。]

【請求項7】 式(V)に於けるR¹⁵及びR¹⁶が独立にC₁～C₁₀である請求項6に記載の光重合性組成物。

【請求項8】 (B) 成分のシアニン系色素が、波長域700～1300nmの近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する近赤外吸収色素である請求項1～7のい※

*【請求項3】 (B) 成分のシアニン系色素の置換基(α)に於いて、Q¹が電子吸収性の置換基であり、Q²が電子供与性の置換基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光重合性組成物。

【請求項4】 Q¹が置換基を有していてもよい(チオ)アシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基又は置換基を有していてもよい(チオ)アミド基であり、Q²が置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよい(チオ)エーテル基であり、Q¹とQ²は直接又は連結基を介して結合していてもよい請求項3に記載の光重合性組成物。

【請求項5】 (B) 成分のシアニン系色素の置換基(α)が、バルビツル酸基又はチオバルビツル酸基である請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項6】 バルビツル酸基及びチオバルビツル酸基が下記一般式(V)で表されるものである請求項5に記載の光重合性組成物。

【化2】

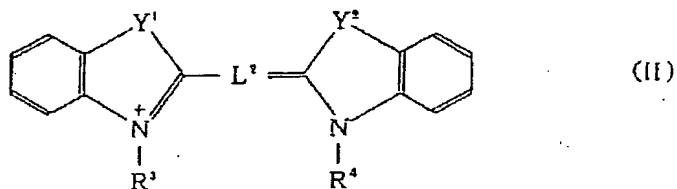
(V)

※いずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項9】 (B) 成分のシアニン系色素が、ポリメチン鎖を介して複素環が結合した構造のシアニン系色素である請求項1～8のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項10】 (B) 成分のシアニン系色素が下記一般式(II)で表される近赤外線吸収色素である請求項1～8のいずれかに記載の光重合性組成物。

【化3】



[式(II)中、Y¹及びY²は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、R³及びR⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L²は置換基として式(α)で示される基を有するトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して環状構造を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有

していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。]

【請求項11】 L²が、置換基として式(α)で示される基を有するヘプタメチン基(但し、該ヘプタメチン基上の2つの置換基が、互いに連結して環状構造を形成していてもよい)である請求項10に記載の光重合性組成物。

【請求項12】 (C) 成分の光重合開始剤が、ビス(トリハロメチル)-s-トリアジン化合物を含む請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項13】 支持体表面に、請求項1～12のいずれかに記載の光重合性組成物の層が形成されてなることを特徴とする光重合性平版印刷版。

【請求項14】 支持体表面に、請求項1～12のいずれかに記載の光重合性組成物の層が形成されてなる光重合性平版印刷版を700～1300nmの光で露光し、アルカリ現像液で現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性組成物及び光重合性平版印刷版に関し、特に、長波長領域の光に対して高感度を示す光重合性組成物、光重合性平版印刷版及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光重合性組成物の露光による画像形成方法として、例えば、エチレン性不飽和化合物と光重合開始剤、或いは更に有機高分子結合材等からなる光重合性組成物の層を支持体表面に形成し、画像露光して露光部のエチレン性不飽和化合物を重合、硬化させた後、非露光部を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法、露光により光重合性組成物層の支持体への接着強度に変化を起こさせた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、及び、光重合性組成物層の光によるトナー付着性の変化を利用した画像形成方法等の各種の方法が知られており、その光重合開始剤としては、いずれも、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジルケトン、或いはミヒラーケトン等の、400nm以下の紫外線領域を中心とした短波長の光に対して感応し得るものが用いられていた。

【0003】一方、近年、画像形成技術の発展に伴い、可視領域の光に対して高感度を示す感光性材料が強く要請され、例えば、アルゴンイオンレーザーの488nmの発振ビームを用いたレーザー製版方式に対応して500nm前後迄感度域を広げた光重合性組成物が多数提案され、更に、He-Neレーザーや半導体レーザーを用いたレーザー製版方式や、フルカラー画像の複製技法に対応して600nmを越える長波長領域の光に対する光重合性組成物の研究も活発化している。

【0004】例えば、特開昭58-29803及び特開平4-31863号公報には、エチレン性不飽和化合物と、光重合開始系からなる光重合性組成物に於いて、該重合開始系が、複素環がモノ、トリ、ペンタ又はヘプタメチン鎖で連結し、かつ特定構造を有するシアニン色素と、特定構造のs-トリアジン誘導体を含有することが記載されている。又、特開平4-106548 (USP 5219709) には、光重合性組成物の重合開始剤系が特定構造のスクアリウム化合物と特定のs-トリアジン化合物からなることが記載されている。

【0005】しかしながら、通常、光重合開始剤の活性ラジカル発生能力は、500nm以上、とりわけ600nmを越えた波長の光に対しては、光励起エネルギーの低下に伴って急激に感応性が減少することが知られており、このような長波長領域の光に対して従来より提案されている光重合性組成物は、いずれも感度的に満足できるものではなく、加えて、白色蛍光灯下における取扱時に光重合反応が進行し、安定した品質のものが得られ難いという問題もあった。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、従って、本発明は、可視領域、ひいては近赤外線領域等の長波長領域の光に対して高感度を示すと共に、紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性に優れた光重合性組成物、及び光重合性平版印刷版を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の置換基を有するポリメチン鎖を介して複素原子が結合された構造のシアニン系色素を含有させた光重合性組成物が前記目的を達成できることを見出し本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、下記の(A)エチレン性不飽和化合物、(B)シアニン系色素及び(C)光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物及び、支持体表面に該光重合性組成物の層が形成されてなる光重合性平版印刷、を要旨とする。更に、本発明は上記光重合性平版印刷版を700～1300nmの光で露光し、アルカリ現像液で現像することを特徴とする画像形成方法、を要旨とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の光重合性組成物を構成する(A)成分のエチレン性不飽和化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けたときに、後述する(C)成分の光重合開始剤の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するようなエチレン性不飽和二重結合を有する単量体、及び、主鎖又は側鎖にこのような二重結合を有する重合体を言う。尚、ここで言う単量体の意味するところは、いわゆる重合体に相対する概念であって、狭義の単量体以外にも、二量体、三量体、その他オリゴマーをも包含するものである。

【0009】それらの単量体としては、具体的には、例えば、(1)アクリル酸、メタクリル酸(尚、この両者を纏めて「(メタ)アクリル酸」と言うことがある。)等の不飽和カルボン酸類、(2)これらのアルキルエステル類、(3)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロール

プロバントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、グリセロールトリ (メタ) アクリレート、及び同様のイタコネート、クロトネート、マレエート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類、(4) ヒドロキノンジ (メタ) アクリレート、レゾルシンジ (メタ) アクリレート、ピロガロールトリ (メタ) アクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類、(5) エチレングリコールと (メタ) アクリル酸とフタル酸との縮合物、ジエチレングリコールと (メタ) アクリル酸とマレイン酸との縮合物、ペンタエリスリトールと (メタ) アクリル酸とテレフタル酸との縮合物、ブタンジオールとグリセリンと (メタ) アクリル酸とアジピン酸との縮合物等のポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸と多価カルボン酸との縮合物類、(6) トリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリレートとの付加反応物等のウレタン (メタ) アクリレート類、(7) ポリイソシアネート化合物と水酸基含有ビニル化合物との付加反応物等のビニルウレタン類、(8) 多価エポキシ化合物とヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリレートとの付加反応物等のエポキシ (メタ) アクリレート類、(9) エチレンビス (メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド類、(10) フタル酸ジアルキル等のアルキルエステル類、(11) ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物、(12) (メタ) アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス (メタ) アクリロイルオキシエチル) ホスフェート等の (メタ) アクリロイル基含有リン酸エステル類、等が挙げられる。

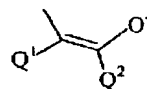
【0010】又、重合体としては、具体的には、例えば、主鎖に二重結合を有するものとして、(1) 不飽和ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル類、(2) 不飽和ジカルボン酸とジアミン化合物との重縮合反応により得られるポリアミド類等、側鎖に二重結合を有するものとして、(3) イタコン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンコハク酸等とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル類、(4) イタコン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンコハク酸等とジアミン化合物との重縮合反応により得られるポリアミド類、(5) ポリビニルアルコール、ポリ (2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリエピクロロヒドリン等の側鎖にヒドロキシル基やハロゲン化メチル基等の如き反応活性な官能基を有する重合体と不飽和カルボン酸との反応により得られる重合体、

等が挙げられる。

【0011】本発明の光重合性組成物を構成する (B) 成分のシアニン系色素は、ポリメチン原子を介して複素原子が結合された構造のシアニン系色素であり、かつそのポリメチン鎖に置換基として下記の基 (α) を少なくとも1つ有する色素であるが、特に波長域700~1300nmの近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する近赤外線吸収色素が有効である。

【0012】

【化4】



(α)

【0013】(式中、 Q^1 及び Q^2 は任意の置換基を示し、 Q^1 と Q^2 が連結して環を形成していてもよい。) これらの近赤外線吸収色素は、前記波長域の光を効率よく吸収し、その光励起エネルギーを後述する (C) 成分の光重合開始剤に伝え、該光重合開始剤を分解し、

(A) 成分の前記エチレン性不飽和化合物の重合を誘起する活性ラジカルを発生させる増感機能を有する一方、紫外線領域の光は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色蛍光灯に含まれるような弱い紫外線によっては組成物を変成させる作用のない化合物である。

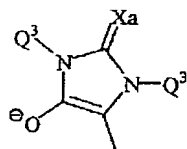
【0014】次に、上記シアニン色素が有する前記式 (α) の基について説明すると好ましくは Q^1 、 Q^2 はそれぞれ置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよい (チオ) エーテル基、シアノ基、置換基を有していてもよい (チオ) アシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい (チオ) アミド基又はイミノ基であり、 Q^1 と Q^2 は互いに直接或いは結合基を介して結合し環構造を形成してもよい。尚、(チオ) カルボニル基はカルボニル基又はチオカルボニル基を、(チオ) アシル基はアシル基又はチオアシル基を、(チオ) アミド基はアミド基又はチオアミド基を表わす。

【0015】上記において炭化水素基としては好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、又は $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基であり、炭化水素基、アミノ基、(チオ) エーテル基、(チオ) アシル基、(チオ) アミド基、アルコキシカルボニル基が有していてもよい置換基としては $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基、が挙げられる。中でも Q^1 は電子吸引性の基、特にカルボニル基を有する基、を有するのが好ましく、具体的には置換基を有していてもよい (チオ) アシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい (チオ) アミド基、が好ましく、 Q^2 は電子供与性の基、具体的には置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよい (チオ) エーテル基が好

ましく、 Q^1 と Q^2 は直接又は連結基を介して結合していてもよい。上記の基 (α) は特に好ましくは、 Q^1 と Q^2 が上記の好ましい基であり、かつこれらが結合して複素環構造を形成している基である。かかる好ましい基としては具体的には、下記 ($\alpha-1$) ~ ($\alpha-7$) が挙げられる。

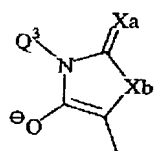
【0016】

【化5】

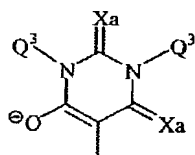


($\alpha-1$)

10

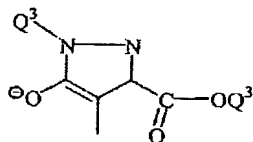


($\alpha-2$)



($\alpha-3$)

20

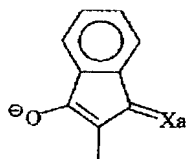


($\alpha-4$)

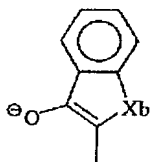
30

【0017】

【化6】

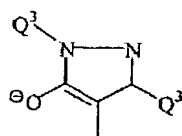


($\alpha-5$)



($\alpha-6$)

40



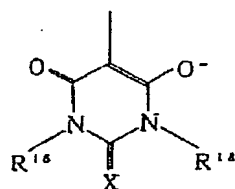
($\alpha-7$)

【0018】上記式中、 Xa 及び Xb はそれぞれイオウ原子又は酸素原子、を示し、 Q^3 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基又は置換基を有していてもよいアリール基であり、 Q^3 が複数存在する時は、同じでも互いに異っていてもよい。好ましくは、 Q^3 は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基又は $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基である。上記の中で特に好ましくは、バルビツル酸又はチオバルビツル酸骨格を有する基、即ち ($\alpha-3$) である。

【0019】本発明において、(B) 成分の前記シアニン系色素におけるポリメチン鎖の置換基として特に好ましいバルビツル酸アニオン基及びチオバルビツル酸アニオン基としては、下記一般式(V) で表されるものが挙げられる。

【0020】

【化7】



(V)

【0021】〔式(V) 中、Xは酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹⁵及びR¹⁶は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示す。〕

【0022】ここで、式(V) 中のR¹⁵及びR¹⁶はアルキル基であるのが好ましく、そのアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基等のC₁～C₁₀のアルキル基、特にC₁～C₆のアルキル基が挙げられる。

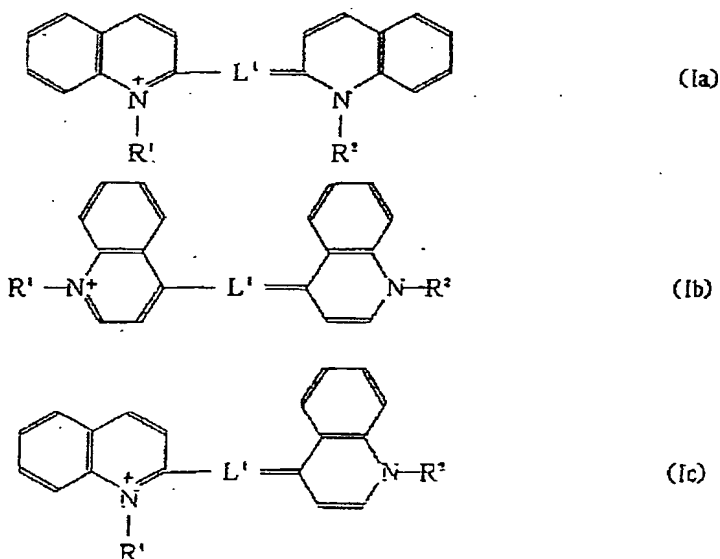
【0023】本発明において、上記の基(α)を置換基として有するシアニン系色素としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環がポリメチン(—C—H=) 鎖で結合された、広義の所謂シアニン系色素であって、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、シア*

*ニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、イミノシクロヘキサジエン系(所謂、ポリメチン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等が挙げられ、中で、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環がポリメチン(—CH=) 鎖で結合されたシアニン系色素又はイミノシクロヘキサジエン系であり、特にキノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、イミノシクロヘキサジエン系、ピリリウム系、又はチアピリリウム系が好ましい。

【0024】本発明においては、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式(Ia)、(Ib)、又は(Ic)で表されるものが好ましい。

【0025】

【化8】



(Ia)

(Ib)

(Ic)

【0026】〔式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中、R¹及びR²は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L¹は置換基として上記式(α)の基を有するトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して環状構造を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

【0027】ここで、式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中のR¹及びR²における各基が有していてもよい置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、L¹における上記式(α)の基以外の置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0028】又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(II)で表されるもの

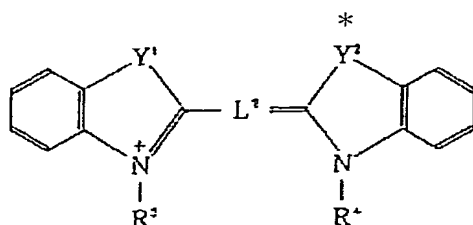
11

12

が好ましい。

【0029】

*【化9】



(II)

【0030】〔式(II)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 及び R^4 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^2 は置換基として上記式(α)の基を有するトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して環状構造を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

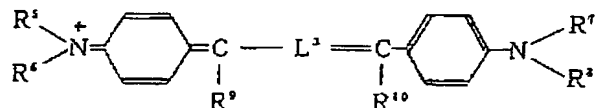
【0031】ここで、式(II)中の R^3 及び R^4 における各基が有していてもよい置換基としては、アルコキシ ※

※基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^2 における上記式(α)の基以外の置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。 L^2 の連結基としてはヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基が好ましく、中でも、露光源として750~850nm、特に830nmのレーザーを用いる場合はヘプタメチン基が特に好ましい。

【0032】又、イミノシクロヘキサジエン系色素としては、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。

【0033】

【化10】



(III)

【0034】〔式(III)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は各々独立して、アルキル基を示し、 R^9 及び R^{10} は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、 L^3 は置換基として前記式(α)の基を有するモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して環状構造を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。〕

【0035】ここで、式(III)中の R^9 及び R^{10} として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、

3-チエニル基等が挙げられ、それらの基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、 L^3 における上記式(α)の基以外の置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

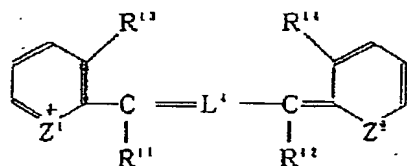
【0036】又、ピリリウム系、及びチアピリリウム系色素としては、特に、下記一般式(IVa)、(IVb)、又は(IVc)で表されるものが好ましい。

【0037】

【化11】

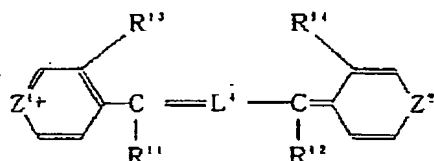
40

13

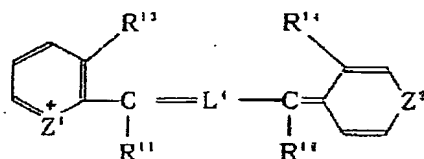


(IVa)

14



(IVb)



(IVc)

【0038】〔式(IVa)、(IVa)、及び(IVc)中、 Z^1 及び Z^2 は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、 R^{11} と R^{13} 、及び R^{12} と R^{14} が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、 L^4 は置換基として上記式

(α)の基を有するモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して環状構造を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。]

【0039】ここで、式(IVa)、(IVa)、及び(IVc)の L^4 における上記式(α)の基以外の置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。上記に於いて、アルキル及びアルコキシ基の炭素数は通常1~10、好ましくは1~6、アルケニル基及びアルキニル基の炭素数は通常2~10、好まし

くは2~6、アリール基の炭素数は6~12、好ましくはフェニルである。

20 【0040】上記式(Ia)~(Ic)、(II)、(III)、(IVa)~(IVc)に於ける L が、前述のポリメチン基上の2つの置換基が互いに連結して環状構造を形成する場合、炭素数5~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環又はシクロアルケンチオン環が挙げられる。以上、前記一般式(Ia~c)で表されるキノリン系色素、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素、前記一般式(III)で表されるイミノシクロヘキサジエン系色素、及び前記一般式(IVa~c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系色素の中で、本発明においては、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素が特に好ましい。

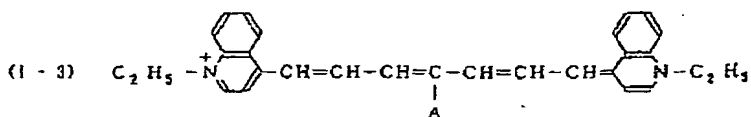
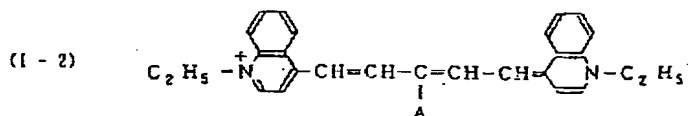
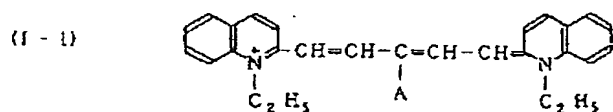
【0041】上記の各シアニン系色素の具体例を以下に示す。尚、具体例中、Aは、前述の式(α)の基、より具体的な例としてはバルビツル酸アニオン基、又はチオバルビツル酸アニオン基を示す。

【0042】

【化12】

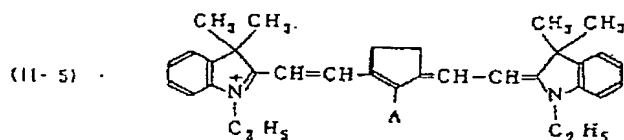
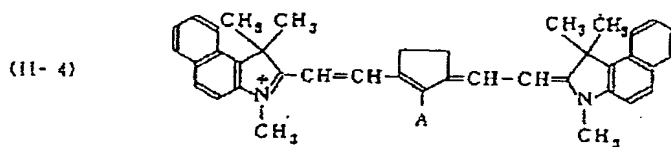
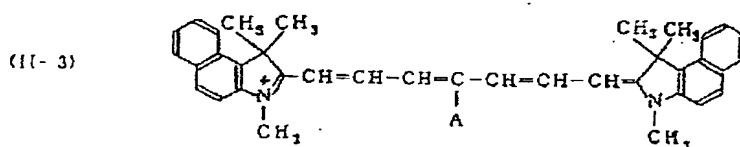
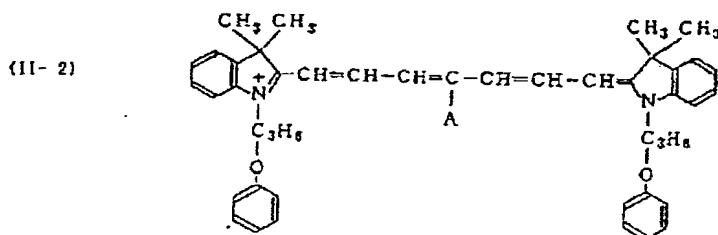
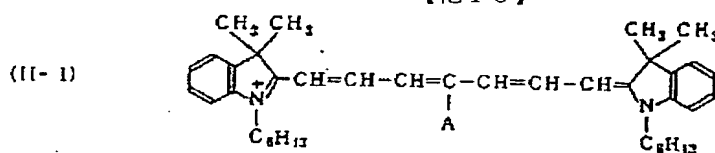
15

16



【0043】

* * 【化13】



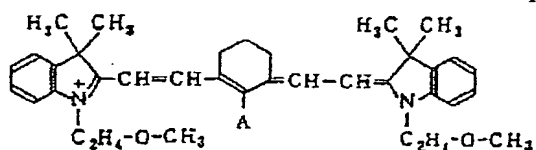
【0044】

【化14】

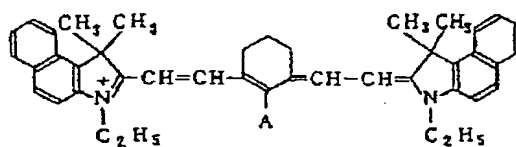
17

18

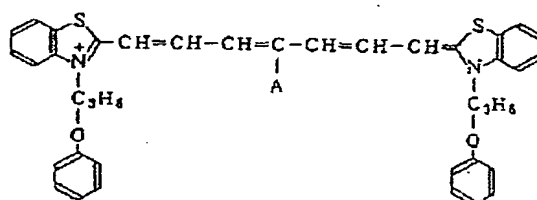
(II-6)



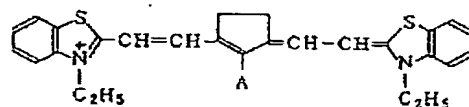
(II-7)



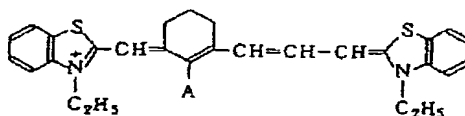
(II-8)



(II-9)



(II-10)

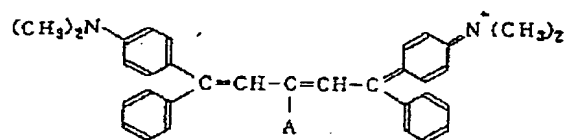


[0045]

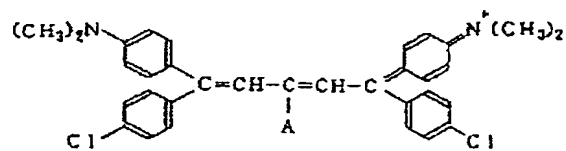
19

20

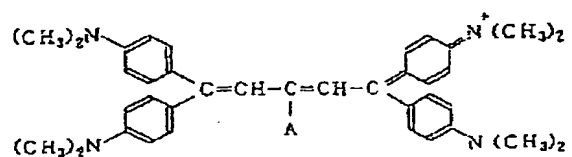
(III-1)



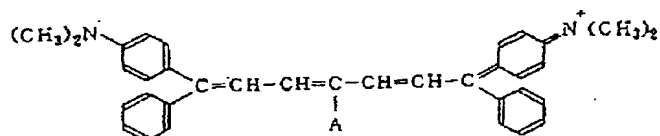
(III-2)



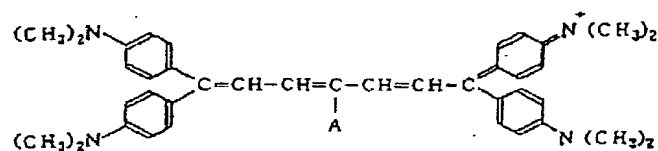
(III-3)



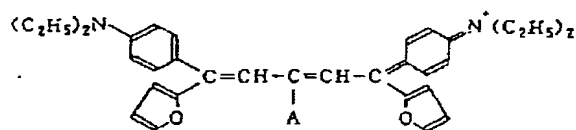
(III-4)



(III-5)



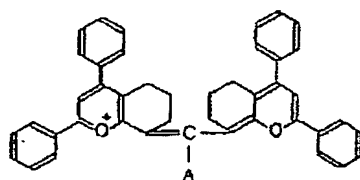
(III-6)



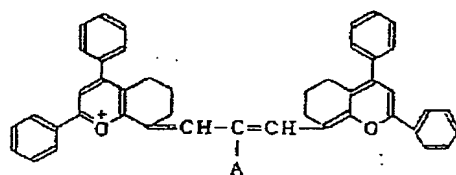
【0046】

【化16】

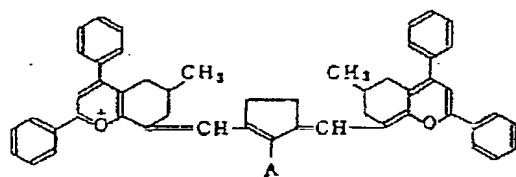
(IV-1)



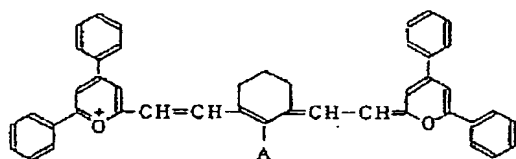
(IV-2)



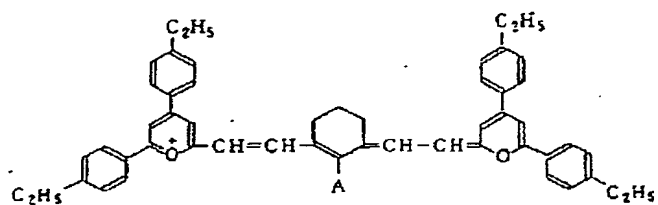
(IV-3)



(IV-4)

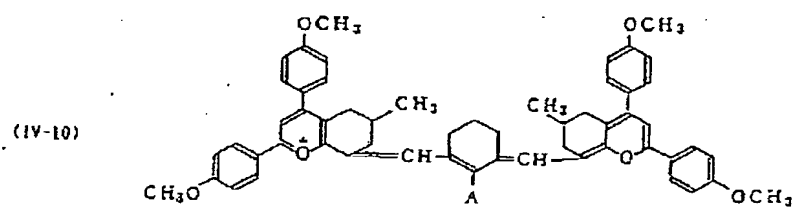
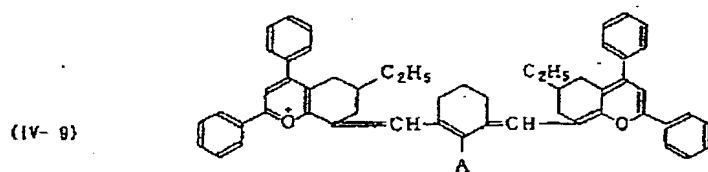
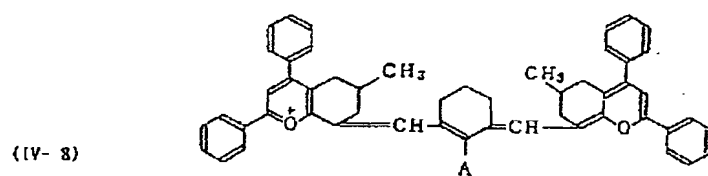
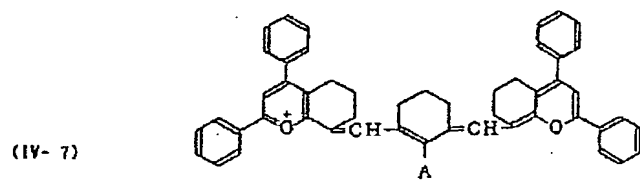
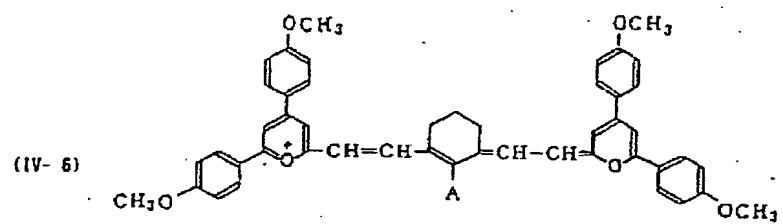


(IV-5)



【0047】

【化17】



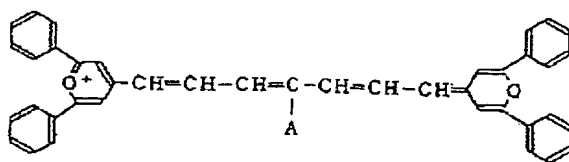
【0048】

【化18】

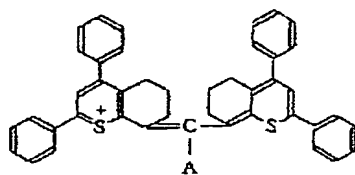
25

26

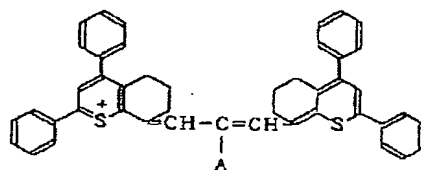
(IV-11)



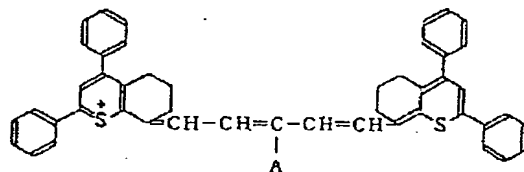
(IV-12)



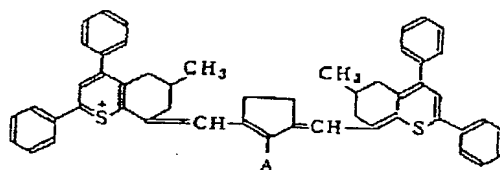
(IV-13)



(IV-14)

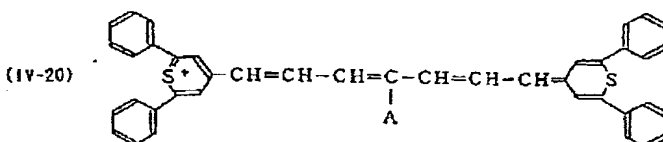
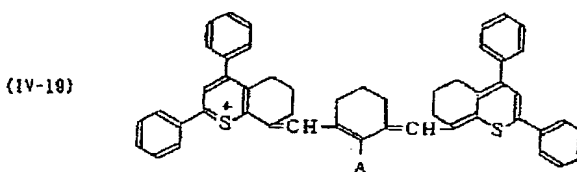
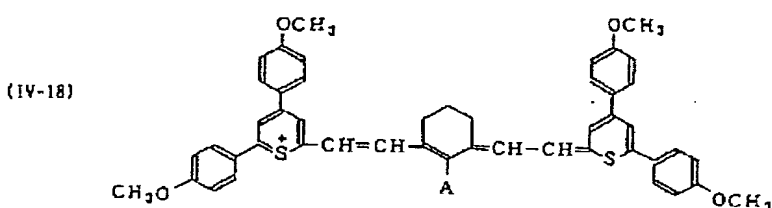
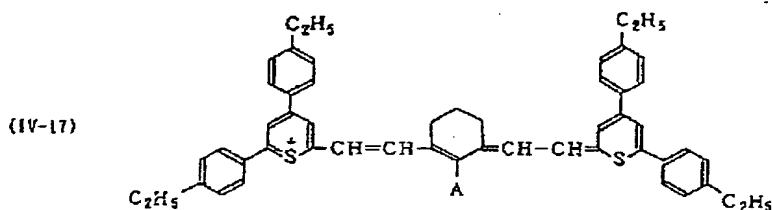
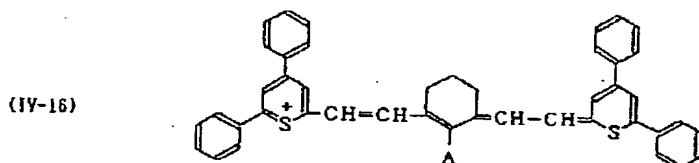


(IV-15)



【0049】

30 【化19】



【0050】尚、本発明における前記(B)成分のシアニン系色素は、例えば、特開平8-67866号公報、ベルギー特許第560805号明細書、Dyes and Pigments, 38, 97 (1998)等に記載されている方法、具体的には、例えば、カルボニル基を有する鎖状のポリメチン鎖、又は、シクロペンテノン環を形成したポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造の近赤外線吸収色素と、バルビツル酸又はチオバルビツル酸との反応、或いは、1-メチル-ベンゾチアゾリデンアルデヒドと、プロピリデンバルビツル酸又はプロピリデンチオバルビツル酸、又は、シクロペンチリデンバルビツル酸又はシクロペンチリデンチオバルビツル酸との反応等により、合成することができる。

【0051】尚、本発明の光重合性組成物において、

(B)成分の、ポリメチン鎖に前記式(α)の基を置換基として有する前記シアニン系色素の外に、ポリメチン鎖に前記式(α)の基を置換基として有さないシアニン系色素を含有してもよく、それらのシアニン系色素としては、前記一般式(Ia~c)、(II)、(III)、及び(IVa~

c)における L^1 、 L^2 、 L^3 、及び L^4 が前記式(α)の基を有さないポリメチン鎖であって、且つ、対アニオンとして、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、及び、 BF_4^- 、 BCl_4^- 等の無機硼酸等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼酸等の有機酸アニオンを有するものを挙げることができる。

【0052】本発明の光重合性組成物を構成する(C)成分の光重合開始剤は、(B)成分の前記シアニン系色素との共存下で照射されたときに、活性ラジカルを発生するラジカル発生剤であって、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報等に記載されるチタノセン化合物、特公平6-29285号公報等に記載されるヘキサアリールビイミダゾール化合物、特開昭62-143

044号公報等に記載される硼酸塩、及び、ジアリールヨードニウム塩、有機過酸化物等が挙げられ、本発明においては、ハロゲン化炭化水素誘導体が特に好ましい。

【0053】ここで、ハロゲン化炭化水素誘導体としては、好適には、少なくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン類、具体的には、例えば、2, 4, 6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオール-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオール-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられ、中でも、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等

のビス(トリハロメチル)-s-トリアジン化合物が経時安定性に優れ好ましい。

【0054】又、その他のハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、特開昭53-133428号公報、特開昭62-58241号公報、独国特許第3337024号明細書、M. P. Hutt, E. F. Flisler, L. M. Werbel 著、Journal of Heterocyclic Chemistry、第7巻、No. 3 (1970) 等に記載されるものが挙げられる。

【0055】本発明の光重合性組成物は、前記(A)成分のエチレン性不飽和化合物、前記(B)成分のシアニン系色素、及び前記(C)成分の光重合開始剤を含有するが、前記(A)成分の光重合性組成物全体に占める割合は、後述する他の成分の含有もあって、20~80重量%であるのが好ましく、30~70重量%であるのが特に好ましい。又、前記(A)成分100重量部に対して、前記(B)成分と(C)成分との合計量が0.1~30重量部であるのが好ましく、0.5~20重量部であるのが特に好ましい。そして、前記(B)成分と前記(C)成分との割合は、(B):(C)が重量比で1:20乃至10:1の範囲であるのが好ましく、1:8乃至4:1の範囲であるのが特に好ましい。

【0056】尚、本発明の光重合性組成物には、前記成分以外に、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独又は共重合体、並びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アセチルセルロース等の有機高分子物質が結合材として、前記(A)成分のエチレン性不飽和化合物100重量部に対して10~500重量部、特に20~200重量部の範囲で含有されているのが好ましい。

【0057】かかる有機高分子物質の重量平均分子量(Mn)は通常Mw=1000~1000000、好ましくは10000~500000である。又、有機高分子物質は、アルカリ現像性の点から、アルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルを共重合成分とする(メタ)アクリル系樹脂が好ましい。

【0058】その他、必要に応じて、各種添加剤、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の熱重合防止剤が2重量部以下、有機又は無機の顔料からなる着色剤が50重量部以下、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、トリエチレングリコールジカプリレート等の可塑剤が40重量部以下、三級アミン、チオール等の感度改善剤が5重量部以下、トリアリールメタン、ビスアリールメタン、キサンテン化合物、フルオラン化合物、チア

ジン化合物、並びに、その部分骨格としてラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン構造を形成させた化合物等の色素ロイコ体等の色素前駆体が10重量部以下の各範囲で添加されていてもよい。

【0059】本発明の前記光重合性組成物の感光材料としての使用形態は、使用目的に応じて、例えば、無溶媒で又は適当な溶媒で希釈して支持体表面に塗布し、乾燥させた形態、或いは更にその上に酸素遮断のためのオーバーコート層を設けた形態、異相媒体中に小滴分散させて複数種の感光材として多層に塗布した形態、マイクロカプセル中に内包させて支持体上に塗布した形態等を取り得るが、本発明の光重合性組成物は、該組成物を適当な溶媒に溶解した溶液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥することにより、支持体表面に本発明の光重合性組成物の層が形成された光重合性平版印刷版としての使用形態が好適である。

【0060】ここで、その溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、或いはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、光重合性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0061】又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜厚として、通常、0.3~7 μ m、好ましくは0.5~5 μ m、特に好ましくは1~3 μ mの範囲とする。尚、その際の乾燥温度としては、例えば、60~170℃程度、好ましくは70~150℃程度、乾燥時間としては、例えば、5秒~10分間程

度、好ましくは10秒~5分間程度が採られる。

【0062】尚、通常、前記光重合性組成物層の上には、酸素による重合禁止作用を防止するために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、セルロース等の酸素遮断層が設けられる。酸素遮断層の厚みは通常0.5~5 μ mである。

【0063】又、その支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、クロム、ニッケル等をメッキ又は蒸着した金属板、紙、樹脂を塗布した紙、アルミニウム等の金属箔を貼着した紙、プラスチックフィルム、親水化处理したプラスチックフィルム、及びガラス板等が挙げられる。中で、好ましいのはアルミニウム板であり、塩酸又は硝酸溶液中での電解エッチング又はブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶液中での陽極酸化処理、及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板がより好ましい。支持体の厚みは通常1.5~3mmである。又、支持体表面の粗さとしては、JIS B0601に規定される平均粗さR_aで、通常、0.3~1.0 μ m、好ましくは0.4~0.8 μ m程度とする。

【0064】本発明の平版印刷版の光重合性組成物層を画像露光する光源としては、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、HeNeレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、HeCdレーザー、半導体レーザー、ルビーレーザー等のレーザー光源が挙げられるが、特に、600nm以上の可視光線から近赤外線レーザー光線を発生する光源が好ましく、例えば、ルビーレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等の固体レーザーを挙げることができ、特に、小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。これらの光源により、通常、走査露光した後、現像液にて現像し画像が形成される。

【0065】本発明の光重合性組成物は、700~1300nmの近赤外線領域の範囲の光で、例えば、700~1300nmの波長域のレーザー光を発振可能な半導体レーザーを用いて10⁵W/m²以上の高密度光強度で露光した場合、10²W/m²以下の低密度光強度で露光した場合に比して5倍以上、好ましくは10倍以上の感度を示し、そして、この感度の差により、通常の白色蛍光灯下におけるセーフライト性（作業適性）を発現させることができる。

【0066】本発明の前記光重合性平版印刷版を画像露光後に現像に用いる現像液としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリ

ウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物の0.1~5重量%程度の水溶液からなるアルカリ現像液を用いる。中で、無機アルカリ塩である珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等のアルカリ金属の珪酸塩が好ましい。

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

砂目立て処理及び陽極酸化処理を施したアルミニウム板(厚さ0.24mm)を支持体として用い、該アルミニウム板支持体表面に、(A)成分としてトリメチロールプロパントリアクリレート100重量部、(B)成分として、前記具体例(II-4)で示したインドール系色素であって、前記一般式(V)におけるXが酸素原子、R¹⁵及びR¹⁶がメチル基であるバルビツル酸アニオン基を有するシアニン系色素2重量部、(C)成分として2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン5重量部、及び高分子結合材として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(モル比90/10、重量平均分子量45000)100重量部とを、メチルセロソルブ1400重量部に室温で10分間攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥させて膜厚2μmの光重合性組成物層を形成し、更にその上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布し、80℃で2分間乾燥させて膜厚3μmのオーバーコート層を形成して光重合性平版印刷版を作製した。

【0068】得られた光重合性平版印刷版を、直径7cmのアルミニウム製回転ドラムに、光重合性組成物層が外側になるように固定した後、830nm、30mWの半導体レーザー(アプライドテクノ社製)のビームを20μmに集光したビームスポットを用いて、500~1000rpmの各種回転数にて走査露光し、次いで、アルカリ現像液(コニカ社製ネガ現像液「SDN-21」の9倍希釈液)を用いて現像することにより走査線画像を形成させた。線画像が形成される露光ドラムの最高回転数が高い程、高感度であることとなるが、本実施例では、最高回転数600rpmであった。尚、光重合性組成物層の露光部分は、濃い緑色に変色し、可視画性が認められた。

【0069】又、一方、400ルクスの光強度の白色蛍光灯(三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパ

ーFLR40S-W/M/36」)下に1時間放置した光重合性平版印刷版と、放置しない光重合性平版印刷版とを、前記と同様の現像処理を施した後、現像インキ(富士写真フィルム工業社製「PI-2」)を用いてインキ盛りを行ったが、放置の有無にかかわらず、インキの付着は全く認められず、白色蛍光灯による光重合性組成物層の溶解性の低下に差が生じていないことが確認された。

【0070】実施例2

(B)成分として、前記具体例(II-4)で示したインドール系色素であって、前記一般式(V)におけるXが硫黄原子、R¹⁵及びR¹⁶がエチル基であるチオバルビツル酸アニオン基を有するシアニン系色素を用いた外は、実施例1と同様にして、光重合性平版印刷版を作製し現像したところ、露光ドラムの最高回転数は600rpmであった。尚、光重合性組成物層の露光部分は、濃い緑色に変色し、可視画性が認められた。

【0071】実施例3

(C)成分として、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを用いた外は、実施例1と同様にして、光重合性平版印刷版を作製し現像したところ、露光ドラムの最高回転数は800rpmであった。尚、光重合性組成物層の露光部分は、濃い緑色に変色し、可視画性が認められた。

【0072】実施例4

(C)成分として、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを用いた外は、実施例2と同様にして、光重合性平版印刷版を作製し現像したところ、露光ドラムの最高回転数は800rpmであった。尚、光重合性組成物層の露光部分は、濃い緑色に変色し、可視画性が認められた。

【0073】比較例1

(B)成分として、前記具体例(II-3)におけるバルビツル酸アニオン基及びチオバルビツル酸アニオン基を置換基として有さず、対アニオンとしてClO₄⁻を有するシアニン系色素のみを用いることとした外は、実施例1と同様にして、光重合性平版印刷版を作製し現像したところ、露光ドラムの最高回転数は400rpm以下であった。尚、光重合性組成物層中にはシアニン系色素の結晶粒子による塗布欠陥が見られ、又、露光部分の変色は認められなかった。

【0074】比較例2

(B)成分として、前記具体例(IV-1)におけるバルビツル酸アニオン基及びチオバルビツル酸アニオン基を置換基として有さず、対アニオンとしてClO₄⁻を有するシアニン系色素のみを用いることとした外は、実施例1と同様にして、光重合性平版印刷版を作製し現像したところ、露光ドラムの最高回転数は400rpm以下であ

った。尚、光重合性組成物層中にはシアニン系色素の結晶粒子による塗布欠陥が見られ、又、露光部分の変色は認められなかった。

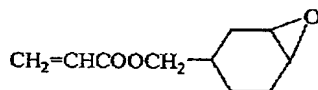
【0075】実施例5

製造例1：有機高分子物質の合成(1)

メチルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／イソブチルアクリレート／メタアクリル酸＝35／20／10／35モル%（仕込み比）の共重合体（ $M_w=7$ 万。以下「結合材-1」と略す。）200重量部を、下記脂環式エポキシ含有不飽和化合物75重量部、p-メトキシフェノール2.5重量部、テトラブチルアンモニウムクロライド8重量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート800重量部を反応容器に加え、110℃で、24時間空気中で撹拌反応させてエチレン性高分子結合材（酸価60、結合材-1のメタアクリル酸成分全体の6割に不飽和基が反応したもの。以下「結合材-2」と略す。）溶液を得た。

【0076】

【化20】



20

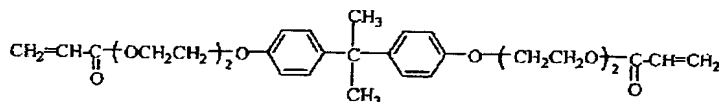
*

〔感光性組成物塗布液（I）〕

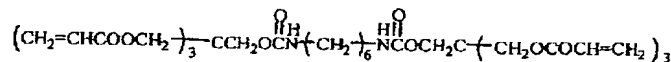
- ・（光重合開始剤）
 - ・前記具体例（II-4）におけるAが前記基（V）であり、かつXが酸素原子、 R^{15} 及び R^{16} がメチル基であるバルビツル酸アニオン基を有するシアニン色素 2重量部
- ・2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン 5重量部
- ・（高分子結合剤）
 - 結合材-2 35重量部
 - 結合材-3 10重量部
- ・（エチレン性不飽和化合物）

【0079】

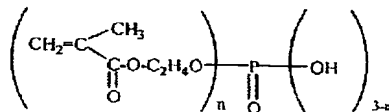
※ ※【化21】



23重量部



22重量部



10重量部

（ $n=1$ のもの： $n=2$ のもの＝1：1の混合物）

*【0077】製造例2：有機高分子物質の合成(2)

（ α -メチル）スチレン／アクリル酸の共重合体（商品名“SCK-690”Johnson社製、酸価240、 $M_w=1$ 万5千）855重量部を、製造例1で用いたと同様の脂環式エポキシ含有不飽和化合物490重量部、p-メトキシフェノール1.3重量部、テトラエチルアンモニウムクロライド4.3重量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1800重量部を反応容器に加え、120℃で、15時間空気中で撹拌反応させてエチレン性高分子結合材（酸価約170、（ α -メチル）スチレン／アクリル酸の共重合体のアクリル酸成分全体の5割に不飽和基が反応したもの。以下「結合材-3」と略す。）を得た。実施例1において、感光性組成物塗布液を下記感光性組成物塗布液（I）に変更する以外他は同様に光重合性平版印刷版を作製した。

【0078】

【0080】

- ・銅フタルシアニン顔料
- ・シクロヘキサノン

該光重合性平版印刷版を830nmの近赤外レーザーを装着したクレオ社製レーザー露光装置 (Trendos etter 3442 T) により露光量200mJ/cm²、175線、2～98%の網点テストパターンを画像露光した後、炭酸ナトリウム0.7重量%及びアニオン性界面活性剤 (花王社製ベレックスNBL) 0.5重量%を含む水溶液により現像を行い、アルミ支持体上10

【0081】

3重量部

100重量部

【発明の効果】本発明によれば、可視領域、ひいては近赤外線領域等の長波長領域の光に対して高感度を示すと共に、紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性に優れ、しかも、露光部が変色し可視画性を有する光重合性組成物、及び光重合性平版印刷版を提供することができる。更に、本発明の光重合性組成物は、溶媒に対する溶解性に優れるので、溶液としての支持体表面への塗布による光重合性組成物層の形成を効率的に行うことができ、生産性の優れた光重合性平版印刷版を提供することができる。更に、本発明の光重合性組成物の層が形成されてなる光重合性平版印刷版は、耐刷性も良好で、小点画像の欠落がない高品質の印刷物を得ることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.